

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006399

International filing date: 31 March 2005 (31.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-240592
Filing date: 20 August 2004 (20.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 16 June 2005 (16.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 8 月 2 0 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 2 4 0 5 9 2

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 2 4 0 5 9 2
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 三井化学株式会社

2 0 0 5 年 6 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	P0003531
【提出日】	平成16年 8月20日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	G02B 1/04
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県袖ヶ浦市長浦5 8 0－3 2 三井化学株式会社内
【氏名】	大辻 淳夫
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県袖ヶ浦市長浦5 8 0－3 2 三井化学株式会社内
【氏名】	成瀬 洋
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県袖ヶ浦市長浦5 8 0－3 2 三井化学株式会社内
【氏名】	中村 光雄
【特許出願人】	
【識別番号】	000005887
【氏名又は名称】	三井化学株式会社
【代表者】	中西 宏幸
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	005278
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

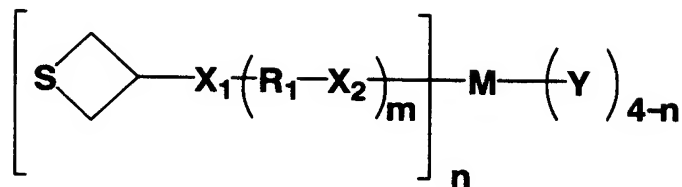
【請求項 1】

分子内にチエタン基を 1 個または 2 個以上有し、かつ、S i 原子または Z r 原子を含有する化合物。

【請求項 2】

一般式 (1) で表される請求項 1 記載の化合物。

【化 1】



(1)

【式中、Mは、S i 原子または Z r 原子を表し、X₁ および X₂ は各々独立に硫黄原子または酸素原子を表し、R₁ は二価の有機基を表し、m は 0 または 1 以上の整数を表し、n は 1 ～ 4 の整数を表し、Y は無機または有機残基を表す】

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の化合物を含有する重合性組成物。

【請求項 4】

請求項 3 記載の重合性組成物を重合して得られる樹脂。

【請求項 5】

請求項 4 記載の樹脂からなる光学部品。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 重合性化合物およびその用途

【技術分野】

【0001】

本発明は、非常に高い屈折率を有する透明樹脂用の原料モノマーとして有用な、分子内にSi原子またはZr原子を含有する重合性化合物に関する。さらには、該化合物を含有してなる重合性組成物、該重合性組成物を重合して得られる樹脂ならびに該樹脂からなる光学部材に関する。

【背景技術】

【0002】

無機ガラスは透明性に優れ、光学異方性が小さいなどの諸物性に優れていることから、透明性材料として広い分野で使用されている。しかしながら、重くて破損しやすい、成型加工して製品を得る際の生産性が悪い等の短所があり、無機ガラスに代わる素材として透明性有機高分子材料（光学用樹脂）が使用されている。かかる光学用樹脂から得られる光学部材としては、例えば、視力矯正用眼鏡レンズやデジタルカメラなどの撮影機器用レンズ等のプラスチックレンズなどがあって、実用化され普及をみている。特に、視力矯正用眼鏡レンズの用途においては、無機ガラス製のレンズと比較して軽量で割れにくい、染色が可能でファッション性に富むなどの特長を生かして広く使用されている。

【0003】

従来、眼鏡レンズに用いられる光学用樹脂としてジエチレングリコールビスアリルカーボネートを加熱下に注型重合して得られる架橋型樹脂（通称、DAC樹脂）が実用化されており、透明性、耐熱性が良好で色収差が低いといった特徴から、汎用の視力矯正用プラスチック眼鏡レンズ用途において最も多く使用されてきた。しかしながら、屈折率が低い（ $n_d=1.50$ ）ためにプラスチックレンズの中心厚みや周辺の厚み（コバ厚）が大きくなり、着用感、ファッション性に劣るなどの問題があって、これら問題を解決し得る高屈折率のプラスチックレンズ用樹脂が求められ開発が行われた。

【0004】

その流れの中であって、ジイソシアネート化合物とポリチオール化合物を注型重合させて得られる硫黄原子を含有するポリチオウレタンは、透明性、耐衝撃性に優れ、高屈折率（ $n_d=1.6\sim 1.7$ ）で、かつ、色収差も比較的低いなどの極めて優れた特徴を実現し、薄厚、軽量の高品質な視力矯正用プラスチック眼鏡レンズの用途で使用されてきている。

【0005】

一方、さらに高い屈折率を有する光学用樹脂を追求する流れの中で、エピスルフィド基を有する化合物を重合させて得られる透明性樹脂（特許文献1、特許文献2）やSeなどの金属含有化合物を重合させて得られる樹脂（特許文献3、特許文献4）などいくつかの提案がなされている。また最近では、プラスチックレンズとして必要な諸特性（透明性、熱的特性、機械的特性など）を有しつつ、かつ、屈折率（ n_d ）1.7を超える、さらに高屈折率の光学用樹脂が求められ開発が行われている。

【特許文献1】 特開平9-110979号公報

【特許文献2】 特開平11-322930号公報

【特許文献3】 特開平11-140046号公報

【特許文献4】 特開2001-296402号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、プラスチックレンズなどの光学部材に必要な諸特性（透明性、熱的特性、機械的特性など）を有しつつ、かつ、屈折率（ n_d ）1.7を超える非常に高い屈折率を与える、重合性化合物、該化合物を重合して得られる樹脂ならびに該樹脂からなる光学部材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、本発明に到達した。

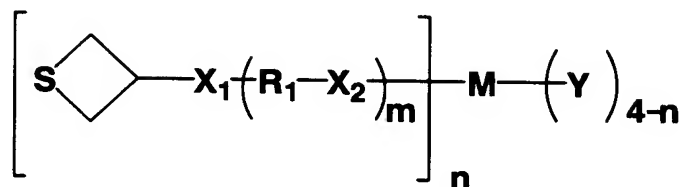
すなわち、本発明は、

分子内にチエタン基を1個または2個以上有し、かつ、Si原子またはZr原子を含有する化合物に関し、

特に、一般式(1)で表される上記化合物

【0008】

【化1】



(1)

【0009】

【式中、Mは、Si原子またはZr原子を表し、X₁およびX₂は各々独立に硫黄原子または酸素原子を表し、R₁は二価の有機基を表し、mは0または1以上の整数を表し、nは1～4の整数を表し、Yは無機または有機残基を表す】
に関する。

【0010】

さらには、前記化合物を含有する重合性組成物、前記重合性組成物を重合して得られる樹脂、ならびに、該樹脂からなる光学部材に関する。

【発明の効果】

【0011】

本発明の重合性化合物を重合して得られる樹脂は、高い透明性、良好な耐熱性と機械的強度を有しつつ、かつ、屈折率(n_d)1.7を超える高屈折率を有しており、プラスチックレンズなどの光学部材に使用される樹脂として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

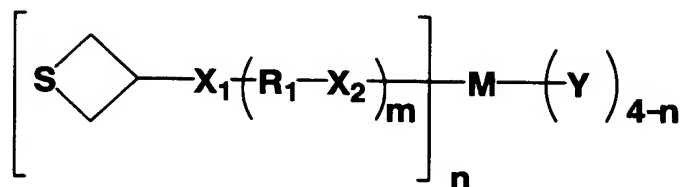
以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、分子内にチエタン基を1個または2個以上有し、かつ、Si原子またはZr原子を含有する化合物に関するものである。

かかる化合物の好ましい態様としては、一般式(1)で表される化合物である。

【0013】

【化2】



(1)

【0014】

【式中、Mは、S i 原子またはZ r 原子を表し、X₁およびX₂は各々独立に硫黄原子または酸素原子を表し、R₁は二価の有機基を表し、mは0または1以上の整数を表し、nは1～4の整数を表し、Yは無機または有機残基を表す】

【0015】

一般式(1)において、Mは、S i 原子またはZ r 原子を表す。

【0016】

一般式(1)において、X₁およびX₂は各々独立に硫黄原子または酸素原子を表す。本発明の所望の効果である高屈折率であることを鑑みると、X₁およびX₂として、硫黄原子はより好ましい。

【0017】

一般式(1)において、R₁は二価の有機基を表す。

かかる二価の有機基としては、鎖状または環状脂肪族基、芳香族基または芳香族一脂肪族基であって、好ましくは、炭素数1～20の鎖状脂肪族基、炭素数3～20の環状脂肪族基、炭素数5～20の芳香族基、炭素数6～20の芳香族一脂肪族基である。

かかる二価の有機基は、基中に炭素原子、水素原子以外のヘテロ原子を含有していても良い。かかるヘテロ原子としては、酸素原子または硫黄原子が挙げられるが、本発明の所望の効果を考慮すると、硫黄原子であることが好ましい。

【0018】

一般式(1)において、mは0または1以上の整数を表す。

かかるmとして、好ましくは、0～4の整数であり、より好ましくは、0～2の整数であり、さらに好ましくは、整数0または1である。

【0019】

一般式(1)において、nは1～4の整数を表す。

かかるnとして、好ましくは、整数3または4であり、より好ましくは、整数4である。

【0020】

一般式(1)において、Yは無機または有機残基を表す。

該残基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、フェノキシ基、フェニルチオ基、アルキル基またはフェニル基などが示される。

【0021】

一般式(1)で表される化合物としては、具体的には例えば、
テトラキス(3-チエタニルチオ)シラン、
トリス(3-チエタニルチオ)メチルシラン、
トリス(3-チエタニルチオ)-n-ブチルシラン、

ビス(3-チエタニルチオ)ジメチルシラン、
3-チエタニルチオトリメチルシラン、
テトラキス(3-チエタニルオキシ)シラン、
トリス(3-チエタニルオキシ)メチルシラン、
ビス(3-チエタニルオキシ)ジメチルシラン、
3-チエタニルオキシトリメチルシラン、

テトラキス(3-チエタニルチオ)ジルコニウム
テトラキス(3-チエタニルオキシ)ジルコニウム

などが例示されるが、本発明はこれら化合物に限定されるものではない。

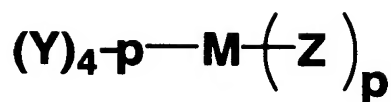
【0022】

本発明の一般式(1)で表される化合物は、代表的には、一般式(2)で示されるS i またはZ r のハロゲン化合物と、一般式(3)で表されるチエタン基を有するヒドロキシ

化合物またはチオール化合物との反応により製造される。

【0023】

【化3】



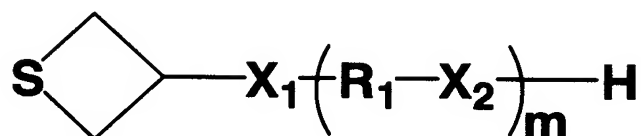
(2)

【0024】

(式中、Mは前記に同じであり、Zはハロゲン原子を表し、pは1～4の整数を表す)

【0025】

【化4】



(3)

【0026】

(式中、R₁、X₁、X₂およびmは前記に同じ)

【0027】

一般式(2)で表される化合物は、工業用原料または研究用試薬として入手可能である。

一般式(3)で表される化合物は公知化合物であって、例えば、特開2003-327583号公報に記載の方法に従って製造される。

反応は無溶媒で行ってもよく、あるいは、反応に不活性な有機溶媒の存在下に行ってもよい。

【0028】

かかる有機溶媒としては、反応に不活性な有機溶媒であれば特に限定するものではなく、石油エーテル、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンなどの炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、クロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの含塩素系溶媒、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシドなど非プロトン性極性溶媒などが例示される。

【0029】

反応温度は、特に制限するものではないが、通常、-78℃～200℃の範囲であり、好ましくは、-78℃～100℃である。

【0030】

反応時間は反応温度により影響されるが、通常、数分から100時間である。

【0031】

反応における、一般式(2)で表される化合物と一般式(3)で表される化合物の使用量は、特に限定するものではないが、通常、一般式(2)で表される化合物1モルに対して、一般式(3)で表される化合物の使用量は、0.01～100モルである。

【0032】

好ましくは、0.1モル～50モルであり、より好ましくは、0.5モル～20モルである。

【0033】

反応は無触媒で行われてもよく、あるいは、触媒存在下に行われてもよいが、反応を効率よく行うために、塩基を用いることは好ましい。かかる塩基として、例えば、ピリジン、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセンなどが例示される。

【0034】

本発明の重合性組成物は、一般式(1)で表される化合物に代表される、分子内にチエタン基を1個または2個以上有し、かつ、Si原子またはZr原子を含有する化合物を重合性化合物として含有し、かつ、重合触媒を含有してなる。

【0035】

この場合、一般式(1)で表される化合物として、上述したような化合物を単独で用いてもよく、あるいは、一般式(1)で表される化合物であって、かつ、異なる複数の化合物を併用しても差し支えない。

【0036】

本発明の重合性組成物中に含まれる重合性化合物の総重量に占める、一般式(1)で表される化合物の含有量は、特に限定するものではないが、通常、10重量%以上であり、好ましくは、30重量%以上であり、より好ましくは、50重量%以上であり、さらに好ましくは、70重量%以上である。

【0037】

本発明の重合性組成物に使用する重合触媒としては、特に限定するものではなく、例えば、特開2003-327583号公報などに記載の公知の重合触媒などを使用することができる。かかる重合触媒としては、例えば、アミン化合物、ホスフィン化合物、有機酸およびその誘導体(塩、エステルまたは酸無水物など)、無機酸、四級アンモニウム塩化合物、四級ホスホニウム塩化合物、三級スルホニウム塩化合物、二級ヨードニウム塩などのオニウム塩化合物、ルイス酸化合物、ラジカル重合触媒、カチオン重合触媒などが使用される。

【0038】

かかる重合触媒の使用量は、重合性組成物の組成、重合条件などによって影響されるため、特に限定されるものではないが、重合性組成物中に含まれる全重合性化合物100重量部に対して、0.0001～10重量部であり、好ましくは、0.001～5重量部であり、より好ましくは、0.005～3重量部である。

【0039】

本発明の重合性組成物は、本発明の所望の効果を損なわない範囲において、一般式(1)で表される化合物以外の、他の重合性化合物を含有してもよい。

かかる重合性化合物としては、公知の各種重合性モノマーまたは重合性オリゴマーが挙げられ、例えば、(メタ)アクリル酸エステル化合物、ビニル化合物、エポキシ化合物、エビスルフィド化合物、オキセタン化合物、チエタン化合物などが例示される。

【0040】

本発明の重合性組成物中に含まれる重合性化合物の総重量に占める、これら他の重合性化合物の含有量は、特に制限はないが、通常、90重量%以下であり、好ましくは、80重量%以下であり、より好ましくは、70重量%以下であり、さらに好ましくは、50重量%以下である。

【0041】

本発明の重合性組成物の製造方法として、代表的には、本発明の一般式(1)で表される化合物を用い、所望により上記の公知の各種重合性化合物を併用して、さらに上記重合触媒を添加した後、混合、溶解させる方法などが挙げられる。さらに該重合性組成物は、必要に応じて減圧下で十分に脱気処理(脱泡)し、重合前に不溶物や異物などを濾過によ

り除去した後、重合に使用されることが好ましい。

【0042】

また重合性組成物を製造する際には、本発明の効果を損なわない範囲内で所望に応じて、内部離型剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色顔料（例えば、シアニンググリーン、シアニンブルー等）、染料、流動調節剤、充填剤などの公知の各種添加剤を添加することが可能である。

【0043】

本発明の樹脂ならびに該樹脂からなる光学部材は、上記重合性組成物を重合して得られるものである。かかる方法として、プラスチックレンズを製造する際に用いられる従来より公知の各種方法によって好適に実施されるが、代表的には、注型重合が挙げられる。すなわち、前述の方法により製造された本発明の重合性組成物を、必要に応じて、減圧下での脱法処理やフィルターろ過を行った後、該重合性組成物を成型用モールドに注入し、必要に応じて加熱して重合を行うことによって実施される。この場合、低温から高温へ徐々に加熱して重合することが好ましい。

【0044】

該成型用モールドは、例えば、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル等からなるガasketを介した鏡面研磨した二枚の鋳型により構成される。鋳型としては、代表的には、ガラスとガラスの組み合わせであり、他にガラスとプラスチック板、ガラスと金属板等の組み合わせの鋳型が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、成型用モールドは2枚の鋳型をポリエステル粘着テープなどのテープ等で固定したものであってもよい。必要に応じて、鋳型に対して離型処理など公知の処理方法を行ってもよい。

【0045】

注型重合を行う場合、重合温度は重合開始剤の種類など重合条件によって影響されるので、限定されるものではないが、通常、 $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは、 $-20 \sim 170^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは、 $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ である。

【0046】

重合時間は、重合温度により影響されるが、通常、 $0.01 \sim 100$ 時間であり、好ましくは、 $0.05 \sim 50$ 時間である。また必要に応じて、低温や昇温、降温などを行っていくつかの温度を組み合わせる重合を行うことも可能である。

【0047】

また、本発明の重合性組成物は、電子線、紫外線や可視光線などの活性エネルギー線を照射することによっても重合を行うことができる。この際には、必要に応じて、活性エネルギー線によって重合開始するラジカル重合触媒やカチオン重合触媒が用いられる。

【0048】

得られた光学レンズは、硬化後、必要に応じて、アニール処理を施されてもよい。さらに必要に応じて、反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、防曇性付与あるいはファッショニング付与の目的で、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理（例えば、フォトクロミックレンズ化処理など）など公知の各種物理的または化学的処理を施されてもよい。

【0049】

また本発明の重合性組成物を重合して得られる樹脂硬化物および光学部材は、高い透明性、良好な耐熱性と機械的強度を有しつつ、かつ、屈折率（ n_d ） 1.75 を超える高屈折率を有している。

【0050】

本発明の光学部材としては、例えば、視力矯正用眼鏡レンズ、撮像機器用レンズ、液晶プロジェクター用フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、コンタクトレンズなどの各種プラスチックレンズ、発光ダイオード（LED）用封止材、光導波路、光学レンズや光導波路の接合に用いる光学用接着剤、光学レンズなどに用いる反射防止膜、液晶表示装置部材（基板、導光板、フィルム、シートなど）に用いる透明性コーティングまたは透明性基

板などが挙げられる。

【0051】

以下、製造例および実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0052】

＜本発明の一般式（1）で表される化合物の製造＞

【参考製造例1】

特開2003-327583号に記載の方法に従って、3-チエタノールを合成した。さらに得られた3-チエタノールを用いて、3-メルカプトチエタンを合成した。すなわち、攪拌装置と温度計を備えた反応器中に、チオ尿素190g、35%塩酸水253gおよび水250gを装入した。攪拌下に、前記化合物の混合物に対して3-チエタノール156gを1時間かけて適下した。30℃で24時間、攪拌して反応を行った後、24%アンモニア水177gを1時間かけて適下した。さらに30℃で15時間反応を行ない、その後、静置して有機層（下層）を取り出し、粗生成物134gを得た。得られた粗生成物を減圧下に蒸留して、沸点40℃／106Paの留分を集め、無色透明液体の目的物である3-メルカプトチエタンを得た。

【実施例1】

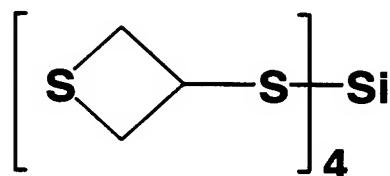
【0053】

【本発明の式（1-1）で表される化合物の製造】

3-メルカプトチエタン 10.62g（0.100モル）を乾燥させたヘキサン65g中に装入し、20～25℃で乾燥させたトリエチルアミン 10.12g（0.100モル）を同温度で加え、5分間攪拌を行なった。得られた混合物に対して、テトラクロロシラン 4.25g（0.025モル）を塩化メチレン18gに溶解させた溶液を20～25℃で40分要して滴下した。滴下終了後、同温度でさらに6時間攪拌した。この反応混合物に50mlの2N HClを加え、有機層と水層に分液した。水層はトルエン30mlを用いて2回抽出を行い有機層に加えた。トルエンを加えた有機層を50mlの2N塩酸、および50mlの純水でそれぞれ2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。この抽出物から塩化メチレンおよびトルエンを留去して得られた粗生成物をヘキサンを展開液としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して下記式（1-1）のテトラキス（3-チエタニルチオ）シラン 7.86g（収率70%）を得た。

【0054】

【化5】



（1-1）

【0055】

＜本発明の重合性組成物の調製とその重合による樹脂硬化物の製造＞

実施例において製造した樹脂または光学部品（レンズ）の物性評価を下記の方法により行った。

- ・外観： 目視および顕微鏡観察により色味、透明性、光学的な歪みの有無を確認した。
- ・屈折率： プルフリッヒ屈折計を用いて20℃で測定した。

【実施例2】

【0056】

室温（25℃）下、ガラスピーカーに実施例1で製造した式（1-1）で表される化合

物 30 g を秤取し、重合触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸 0.15 g を加えた後、攪拌して十分に混合した。得られた混合液をテフロン製フィルターで濾過した後、1.3 kPa 以下の減圧下に発泡が認められなくなるまで十分脱気させた。ガラスモールドとテープよりなるモールド中へ該重合性組成物を注入した後、加熱オーブン中へ入れ 30 ~ 120 °C まで徐々に昇温し 20 時間重合を行った。

【0057】

得られた樹脂の成型品は透明性良好であり、歪みのない外観良好なものであった。得られた樹脂の屈折率を測定したところ、屈折率 $n_d = 1.754$ であった。

【産業上の利用可能性】

【0058】

本発明の重合性化合物を重合して得られる樹脂は、高い透明性、良好な耐熱性と機械的強度を有しつつ、かつ、屈折率 (n_d) 1.7 を超える高屈折率を有しており、プラスチックレンズなどの光学部材に用いられる材料として有用である。

【書類名】 要約書

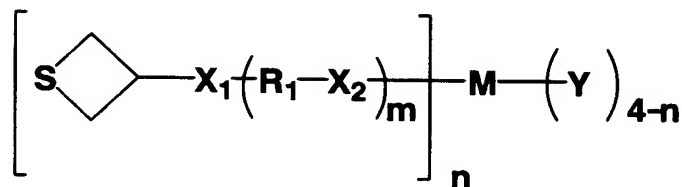
【要約】

【課題】

プラスチックレンズなどの光学部材に要求される高い透明性、良好な耐熱性、機械的強度を有しつつ、かつ、屈折率（ n_d ）1.7を超える高屈折率を有する樹脂の原料となる重合性化合物、該樹脂からなる光学部材を提供する。

【解決手段】

一般式（1）で表される化合物。



（1）

【式中、Mは、Si原子またはZr原子を表し、 X_1 および X_2 は各々独立に硫黄原子または酸素原子を表し、 R_1 は二価の有機基を表し、 m は0または1以上の整数を表し、 n は1～4の整数を表し、Yは無機または有機残基を表す】

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 5 8 8 7

20031104

住所変更

東京都港区東新橋一丁目5番2号

三井化学株式会社